

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-019520

(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.CI. G03G 5/147
G03G 5/06
G03G 5/06

(21)Application number : 03-174118

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1991

(72)Inventor : MIZUTA YASUSHI
KAWAHARA ARIHIKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sufficient sensitivity by incorporating a perylene pigment which has no sensitivity to light of $\geq 600\text{nm}$ wavelength and has high charge transferability under a high electric field in an image forming process into a surface protective layer.

CONSTITUTION: This photosensitive body has a photosensitive layer contg. a charge generating layer having the sensitivity to the light of $\geq 600\text{nm}$ sensitivity on a conductive base material and is laminated with the surface protective layer contg. $\geq 15\text{wt.\%}$ perylene pigment on the extreme surface layer. Since the perylene pigment incorporated into the surface protective layer has no sensitivity to the light of $\geq 600\text{nm}$ wavelength, the cast light arrives at the photosensitive layer without being consumed by this perylene pigment. The reason that the content ratio of the perylene pigment in the surface protective layer is limited to $\geq 15\text{wt.\%}$ lies in that the effect of adding the perylene pigment is not obtd. and the sensitivity of the photosensitive body is not improved if the content ratio is below 15wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(10)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願番号

特開平5-19520

(13)公開日 平成5年(1993)1月29日

(61)Inn.Cl. ⁵ G 03 G 5/147 5/00	実用新案号 5 0 4 3 7 1 3 8 0	内公報番号 6365-2H 6365-2H 6365-2H	F I	技術表示箇所
--	----------------------------------	--	-----	--------

審査請求 本審求 錄求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-174118	(31)出願人 006008150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22)出願日 平成3年(1991)7月15日	(32)発明者 水田 利史 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
	(33)発明者 川原 在夢 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
	(34)代理人 弁理士 亀井 弘勝 (31-2名)

(34)【発明の名称】電子写真感光体

(37)【要約】

【目的】特に赤外線レーザー等の單色光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度が得られる電子写真感光体を提供する。

【構成】表面保護層中に、600nm以上の波長の光に感度を有さず、しかも、画像形成プロセスにおける高輝度下で高い電荷輸送性を有するペリレン系料を含有させる、ペリレン系料の、表面保護層における含有量は15重量%以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】導電性基材上に、500nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料を含有した感光層を備えるとともに、最表層に、ペリレン顔料を15重量%以上含有する表面保護層が接着されていることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体に関し、より詳細には、赤外線レーザーを光源とするレーザービームプリンタ、ファクシミリ、デジタル複写機等の画像形成装置に使用するに適した電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体のうち、結晶樹脂中に電荷輸送材料を含有させた電荷輸送層と、同じく樹脂中に電荷発生材料を含有させた電荷発生層とを積層した感光層感光層、或いは、結晶樹脂中に電荷輸送材料と電荷発生材料とを含有させた感光層感光層を備えた有機感光体においては、感光層の摩擦を防止すべく、最表層に、透明な表面保護層が接着されている。

【0003】上記表面保護層は、通常、それ自体绝缘性の合成樹脂からなるため、画像形成プロセスにおける感光層への電荷の注入が困難になって、電子写真感光体の感度が低下するおそれがある。そこで、通常は、酸化鉄、酸化チタン等の、金属酸化物からなる導電性付与剤を、表面保護層中に分散させることが行われている。ところが、上記金属酸化物系の導電性付与剤は、表面保護層を構成する合成樹脂に対する分散性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、表面保護層中にも、画像形成時の露光によって電荷を発生する電荷発生材料を含有させた電子写真感光体が提案されている(特開昭53-251259号公報参照)。上記電荷発生材料は、金属酸化物よりも合成樹脂に対する分散性が良い上、画像形成時の露光によって電荷を発生して、表面保護層の導電性を高め、それによって、電子写真感光体の感度低下を防止する働きをする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の構成では、前述した、赤外線レーザー等の単色光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度を得られないという問題があった。これは、画像形成時に、表面

保護層中の電荷発生材料に電荷を発生させて、表面保護層に導電性を付与するという、上記発明の性質上、表面保護層中に含有される電荷発生材料として、画像形成時の光に感度を有するものを使用しなければならないことによる。

【0006】すなわち、前記のように単色光源を用いる場合には、表面保護層中に含有される電荷発生材料として、感光層中に含有される電荷発生材料と同じ波長に感度を有するものを使用しなければならない。このため、本来、感光層に照射されるべき光の一部が、表面保護層中の電荷発生材料によって消費されることになり、結果として、照射光量に対応した感度が得られなくなってしまうのである。

【0007】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、耐摩耗性に優れるとともに、特に赤外線レーザー等の單色光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度が得られる電子写真感光体を提供することを目的としている。

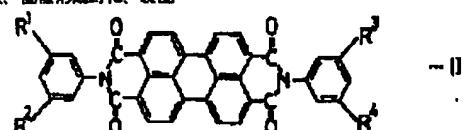
【0008】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を解決するため、本発明者は、結晶樹脂に対する分散性の良い種々の有機化合物について検討を行った。その結果、電荷発生材料のうち、赤外線レーザー等の500nm以上の波長の光に感度を有さないペリレン顔料が、画像形成プロセスにおける高露光下で、高い電荷輸送性を有することを見出した。そして、このペリレン顔料を、上記500nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料と組み合わせることを考え、さらに検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0009】したがって、本発明の電子写真感光体は、導電性基材上に、500nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料を含有した感光層を備えるとともに、最表層に、ペリレン顔料を15重量%以上含有する表面保護層が接着されていることを特徴とする。上記構成からなる、本発明の電子写真感光体においては、表面保護層中に含まれるペリレン顔料が、500nm以上の波長の光に感度を有しないので、照射された光は、このペリレン顔料によって消費されることなく感光層に到達する。

【0010】以下に、本発明を詳細に説明する。表面保護層中に含有されるペリレン顔料は、下記一般式(I)で表される。

【0011】



リレン系化合物としては、式(I)中のR₁～R₄が、炭素数1～5のアルキル基、例えば、メチル基、エチル

【0012】但し、上記式中R₁～R₄は、同一または異なるアルキル基を表す。上記一般式(I)で表されるペ

基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基である化合物が、好みしいものとしてあげられる。

【0013】具体的には、N, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド、N, N'-ジ(3-メチル-5-エチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド、N, N'-ジ(3, 5-ジエチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド、N, N'-ジ(3, 5-ジノルマルプロピルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド、N, N'-ジ(3, 5-ジイソプロピルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド、N, N'-ジ(3-メチル-5-イソプロピルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド等があげられる。

【0014】上記ペリレン顔料が含有される表面保護層を構成する接着樹脂としては、例えば熱硬化性シリコン樹脂；エポキシ樹脂；ウレタン樹脂；硬化性アクリル樹脂；アルキッド樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ジアリルフラーート樹脂；フェノール樹脂；原素樹脂；ベンゾアナミン樹脂；メラミン樹脂；スチレン系重合体；アクリル系重合体；スチレン-アクリル系共重合体；ポリエチレン；エチレン-酢酸ビニル共重合体；塩化ポリエチレン；ポリプロピレン；アイオノマー等のオレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリ酢酸ビニル；飽和ポリエチル；ポリアミド；熱可塑性ウレタン樹脂；ポリカーボネート；ポリアリーテート；ポリスルホン；ケトン樹脂；ポリビニルブチラール；ポリエーテル等があげられる。

【0015】表面保護層におけるペリレン顔料の含有割合が、1.5重量%以上に限定されるのは、含有割合が1.5重量%未満では、ペリレン顔料の添加効果が得られず、感光体の感度を改善できないからである。なお、ペリレン顔料の含有割合の上限については、特に限定されないが、60重量%程度であるのが好みしい。ペリレン顔料の含有割合が60重量%を超えると、表面保護層の耐摩耗性が不足するおそれがある。

【0016】表面保護層の厚みは特に限定されないが、従来の表面保護層と同程度、すなわち、0.1~1.0μm、特に2~5μmの範囲内であることが好みしい。感

光層としては、接着樹脂中に電荷輸送材料を含有させた電荷輸送層と、同じく接着樹脂中に電荷発生材料を含有させた電荷発生層とを積層した後層型感光層、および、接着樹脂中に電荷輸送材料と電荷発生材料とを含有させた前層型感光層のうち何れかの構成が採用される。後層型感光層における電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は必要に応じて適宜決定することができる。また、接着樹脂としては、前記表面保護層で例示した接着樹脂を使用できる。

【0017】上記後層型感光層のうちの電荷発生層、または、單層型感光層に含有される、500nm以上の波長の光に感度を有する電荷発生材料としては、従来公知の種々の電荷発生材料の中から、上記500nm以上の波長の光にのみ感度を有する電荷発生材料があげられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、アソ系化合物等があげられ、中でも、フタロシアニン系化合物が好適に使用される。

【0018】フタロシアニン系化合物の具体例としては、メタルフリー-フタロシアニン、アルミニウムフタロシアニン、バナジウムフタロシアニン、カドミウムフタロシアニン、アンチモンフタロシアニン、クロムフタロシアニン、銅4-フタロシアニン、ゲルマニウムフタロシアニン、鉄フタロシアニン、ジアルキルフタロシアニン、テトラメチルフタロシアニン、テトラフェニルフタロシアニン等があげられ、また結晶形もα型、β型、γ型、ε型、δ型、×型、†型等の任意のものが使用可能である。とくにこの発明では、安定性や分散性を考慮して×型メタルフリー-フタロシアニンを使用するのが好みしい。

【0019】後層型感光層のうちの電荷輸送層、または、單層型感光層に含有される、電荷輸送材料としては、例えばテトラシアノエチレン；フルオレノン系化合物；ジニトロアントラセン等のニトロ化合物；無水コハク酸；無水マレイン酸；ジプロモ無水マレイン酸；トリフェニルメタン系化合物；オキサジアゾール系化合物；9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物；ポリ-N-ビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物；ピラゾリン系化合物；1, 1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン等の共役不飽和化合物；4-(N, N-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドロゾン等のヒドロゾン化合物；インドール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、チアゾール化合物、チアジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、トリアゾール化合物等の含窒素環式化合物；錯合物環族化合物等があげられる。これらの電荷輸送材料は単独または2種以上を併用することができる。

【0020】单層型感光層における電荷発生材料の添加

量は、結着樹脂100重量部に対して1~200重量部であるのが好ましく、3~50重量部であるのがより好ましい。また、複層型感光層の電荷発生層における電荷発生材料の添加量は、結着量100重量部に対して1~1000重量部であるのが好ましく、10~500重量部であるのがより好ましい。

【0021】また、單層型感光層における電荷輸送材料の添加量は、結着樹脂100重量部に対して1~100重量部であるのが好ましく、10~200重量部であるのがより好ましい。また、複層型感光層の電荷輸送層における電荷輸送材料の添加量は、結着量100重量部に対して1~1000重量部であるのが好ましく、10~200重量部であるのがより好ましい。

【0022】形成される感光層の厚みは、單層型の場合で1~100μm程度であるのが好ましく、10~30μm程度であるのがより好ましい。一方、複層型の場合、電荷発生層の厚みは0.01~100μm程度であるのが好ましく、0.1~25μm程度であるのがより好ましい。さらに、複層型において、電荷輸送層の厚みは1~100μm程度であるのが好ましく、5~50μm程度であるのがより好ましい。

【0023】上記感光層や表面保護層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの劣化防止剤、可塑剤等を添加することができる。酸化防止剤は、酸化の影響を受けやすい導道を持つ電荷輸送材料等の機能成分の酸化による劣化を防ぐことができる。酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペントエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシロナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

【0024】上記感光層が形成される導電性基材は、感光体が組み込まれる画像形成装置の機構、導道に対応してシート状またはドラム状などの適宜な形態に形成される。導電性基材は全体が金属等の導電性材料で構成されてもよく、あるいは基材全体は導電性を有しない材料で構成し、その表面に導電性を付与してもよい。前者の導道を有する導電性基材に使用される導電性材料としては、例えば表面をアルマイト処理したアルミニウムも

しくは未処理のアルミニウム、銀、スズ、白金、金、銅、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、ステンレス鋼、真鍮等の金属材料があげられる。

【0025】一方、後者の導道としては、合成樹脂基材またはガラス基材の表面に、上記例示の金属やヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性材料からなる選択で構成あるいは真空蒸着や選択的蒸着などの公知の膜形成方法にて被覆した導道のものを例示することができる。導電性基材は、必要に応じてシリコンカッピング剤やチタンカッピング剤等で表面処理し、感光層との密着性を高めるようにしてもよい。

【0026】前記感光層や表面保護層は、前述の各成分を含有する各層用の塗布液を調製し、これを各層ごとに前記導電性基材上に塗布し、乾燥または硬化させて形成される。塗布液の調製に際して使用される溶剤は、使用する成分に応じて各種のものが使用可能であり、例えばn-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル等のエスチル類；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド等の極々の溶剤があげられる。

【0027】前記塗布液は従来慣用の方法、例えばミキサー、ポールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、アトライター、超音波分散機等を用いて調製することができる。

【0028】

【実施例】以下に、本発明の電子写真感光体を、実施例に基づいて説明する。

実施例1~3. 比較例1

結着樹脂としてのポリカーボネート10重量部と、電荷輸送材料としてのN,N'-(o,p-ジメチルフェニル)-N,N'-ジ(フェニル)ベンジシン7重量部とを、所定量のベンゼンとともに、超音波分散機で1分間分散混合して、複層型感光層用の電荷輸送層用塗布液を調製した。

【0029】そして、この塗布液を、外径40mm×長さ350mmのアルミニウム基材上に塗布し、暗所にて90℃で30分間加熱乾燥させて、厚み20μmの電荷輸送層を形成した。つぎに、結着樹脂としてのポリビニルブチラール10重量部と、電荷発生材料としてのx型メタルフリーフタロシアニン10重量部とを、所定量のn-ブタノールとともに、ポールミルで10時間攪拌混合して、複層型感光層用の電荷発生層用塗布液を調製した。

【0030】そして、この塗布液を、上記電荷輸送層上に塗布し、暗所にて110℃で30分間加熱乾燥させて、厚み0.5μmの電荷発生層を形成した。つぎに、結着樹脂としてのポリカーボネート100重量部と、表

1に示す配合量の、ペリレン顔料としてのN, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミドとを、所定量のベンゼンとともに、超音波分散器で1分間分散混合して、表面保護層用塗布液を調製した。

【0031】そして、この塗布液を、上記電荷発生層上に塗布し、暗所にて90℃で30分間加熱乾燥させて、厚み3μmの表面保護層を形成して、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

【0032】

【表1】

	ペリレン顔料	
	配合量 (重量%)	含有割合 (重量%)
実施例1	20	10. 07
実施例2	50	33. 33
実施例3	100	50. 00
比較例1	10	0. 00

【0033】比較例2

表面保護層を形成しなかったこと以外は、上記実施例1～3、比較例1と同様にして、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

比較例3

表面保護層用塗布液中にペリレン顔料を配合しなかったこと以外は、上記実施例1～3、比較例1と同様にして、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

【0034】比較例4, 5

表面保護層用塗布液中に、ペリレン顔料としてのN, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミドに代えて、表2に示す配合量の、アンサンスロン顔料としてのジプロムアンサンスロンを配合したこと以外は、上記実施例1～3、比較例1と同様にして、積層型感光層を有する電子写真感光体を完成させた。

【0035】

【表2】

	アンサンスロン顔料 配合量 (重量%)
比較例4	20
比較例5	100

【0036】上記実施例並びに比較例の電子写真感光体に対し、以下の各試験を行った。

半減露光量、残留電位測定

各電子写真感光体を、静電複写試験装置（ジェンテック社製の商品名ジェンテックシンシア30M）に破壊し、

流れ込み電流（P.C.）を変化させることにより、その表面を700Vに帯電させた。

【0037】つぎに、この帶電状態の電子写真感光体の表面を、静電複写試験装置の露光光源であるキセノンランプからの光のうち、モノクロメータにより取り出した780nmの光を用いて露光し、前記表面電位が1/2になるのに要する時間を求めて、半減露光量E1/2 (lux·Sec) を算出した。また、上記露光開始時から0.4秒経過後の表面電位を、残留電位Vr.p.として測定した。

【0038】附着純度試験

各電子写真感光体を、静電式複写機（三田工業社製の型番LPX-2）に破壊し、30000枚の連続複写を行った後の、表面保護層の膜厚減少量Δt (μm) を測定した。以上の結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

	E _{1/2}	V _{r.p.}	Δt
実施例1	5. 13	200	0. 5
実施例2	5. 24	278	0. 7
実施例3	1. 13	156	0. 8
比較例1	半減せず	460	0. 5
比較例2	1. 01	250	—
比較例3	半減せず	800	0. 8
比較例4	半減せず	650	0. 5
比較例5	半減せず	100	1. 2

注：電荷発生層が溶解した。

【0040】上記表3の結果より、表面保護層を形成しなかった比較例2は、附着純度試験により電荷発生層が溶解してなくなってしまった。また、ペリレン顔料の含有割合が15重量%を下回る比較例1、表面保護層中にペリレン顔料を配合しなかった比較例3、および、ペリレン顔料に代えてアンサンスロン顔料を配合した比較例4, 5は、いずれも、残留電位が著しく高い上、表面電位が半減しなかった。

【0041】これに対し、実施例1～3は、半減露光量が小さく、かつ残留電位が低いなど、感度特性に優れる上、附着純度にも優れていることが判った。

【0042】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、以上のように構成されており、500nm以上の波長の光に感度を有さず、しかも、画像形成プロセスにおける高電界下で高い電荷輸送性を有するペリレン顔料を、表面保護層中に含有させているため、500nm以上の波長の光を光源とする画像形成装置に使用した場合に、十分な感度が得られるものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.